

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

?s pn=jp 10038845  
S4 1 PN=JP 10038845  
?t s4/5

4/5/1  
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011575973 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1997-552454/199751  
Related WPI Acc No: 2000-402262  
XRAM Acc No: C97-176361  
XRPX Acc No: N97-460324

Measuring nitrogen oxides concentration - comprises decomposing to oxygen and measuring amount generated with an electrochemical sensor

Patent Assignee: NGK INSULATORS LTD (NIGA )  
Inventor: INA N; KATO N  
Number of Countries: 007 Number of Patents: 007  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 807818	A2	19971119	EP 97303268	A	19970514	199751 B
EP 807818	A3	19971210				199817
JP 10038845	A	19980213	JP 97111083	A	19970428	199817
US 6036841	A	20000314	US 97854746	A	19970512	200020
EP 807818	B1	20010829	EP 97303268	A	19970514	200150
			EP 2000104586	A	19970514	
US 6306271	B1	20011023	US 97854746	A	19970512	200165
			US 2000490046	A	20000124	
DE 69706359	E	20011004	DE 606359	A	19970514	200166
			EP 97303268	A	19970514	

Priority Applications (No Type Date): JP 97111083 A 19970428; JP 96121253 A 19960516

Cited Patents: No-SR.Pub; 2.Jnl.Ref; EP 127964; EP 517366; EP 678740; GB 2288873; JP 4348268

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 807818	A2	E	16	G01N-027/419	
Designated States (Regional): DE FR GB IT SE					
JP 10038845	A		9	G01N-027/416	
US 6036841	A			G01N-027/407	
EP 807818	B1	E		G01N-027/419	Related to application EP 2000104586 Related to patent EP 1014084
Designated States (Regional): DE FR GB IT SE					
US 6306271	B1			G01N-027/407	Cont of application US 97854746 Cont of patent US 6036841
DE 69706359	E			G01N-027/419	Based on patent EP 807818

Abstract (Basic): EP 807818 A

Measuring the nitrogen oxides (NOx) concentration in a gas comprises: (i) decomposing and measuring the amount of oxygen generated in a sensor comprising a main pump (60) including an electrical pump cell (6) with a substrate comprising an oxygen ion solid electrolyte (3) and an inner pump electrode (5) with an outer pump electrode (4) formed on the inner and outer surface of the substrate respectively. The main pump treats O<sub>2</sub> contained in the measuring gas introduced from an external space by pump processing on the basis of a voltage applied between the inner and outer pump electrodes. An electric signal converter generates a signal corresponding to the amount of O<sub>2</sub> generated from the NOx contained in the measuring gas after processing by the main pump which has a pair of detection electrodes formed at the side where the measuring gas treated by the main pump is introduced; and (ii) introducing the gas into a first inner space (2) under a first diffusion resistance where the inner space communicates with the external space. The O<sub>2</sub> partial pressure is controlled in the atmosphere in the first inner space (2) to a selected low value at which NO is not decomposed by the main pump and then the controlled atmosphere of the first inner space is fed into a connected second inner space (9) under a second different diffusion resistance and the atmosphere is converted into an electric signal equivalent to the amount of O<sub>2</sub> generated by the decomposition of NOx contained in the atmosphere by the electric signal converter. A first O<sub>2</sub> concentration detector is placed for detecting the O<sub>2</sub> partial pressure in the second inner space and the control voltage applied to the main pump is adjusted with respect to the output of the first O<sub>2</sub> concentration detecting means.

USE - Used for measuring small amounts of NOx in gases containing

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-38845

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N	27/416		G 0 1 N 27/46	3 3 1
	27/419			3 2 7 P
				3 2 7 E
				3 2 7 B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-111083

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平8-121253

(32) 優先日 平8(1996) 5月16日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 伊奈 紀之

愛知県名古屋市長瀬区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

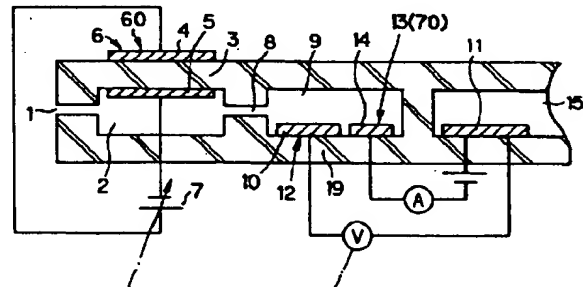
(74) 代理人 弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 窒素酸化物の測定方法

(57) 【要約】

【課題】 被測定ガス中の酸素や水蒸気の濃度の影響を少なく、しかも温度変化による変動も少ない、きわめて高精度の窒素酸化物の測定方法を提供する。

【解決手段】 電気化学的ポンプセル6を有する主ポンプ手段60と、電気信号変換手段70を備えたセンサを用い、外部空間に連通された第一の内部空所2に、外部空間から被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、主ポンプ手段60により、第一の内部空所2の雰囲気中の酸素分圧をNOが実質的に分解され得ない所定の低い値に制御し、第一の内部空所2内の制御された雰囲気を、第二の拡散抵抗の下に第二の内部空所9に導き、電気信号変換手段70により、雰囲気中のNO<sub>x</sub>の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換することにより、被測定ガス中の窒素酸化物を測定する方法において、第二の内部空所9の酸素濃度を検出する電気化学的セル12を設け、この出力に基づいて主ポンプ手段60に印加される制御電圧を補正する。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被測定ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  量を求めるようにした測定方法にして、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、該基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、

一方が前記主ポンプ手段にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一対の検出電極を有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる  $\text{NO}_x$  の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号を発生する電気信号変換手段と、を備えたセンサを用い、

外部空間に連通された第一の内部空所に、前記外部空間から被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、前記主ポンプ手段により、前記第一の内部空所の雰囲気中の酸素分圧を  $\text{NO}$  が実質的に分解され得ない所定の低い値に制御し、

前記第一の内部空所内の制御された雰囲気を、第二の拡散抵抗の下に前記第一の内部空所に連通された第二の内部空所に導き、前記電気信号変換手段により、該雰囲気中の  $\text{NO}_x$  の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換することにより、被測定ガス中の窒素酸化物を測定する方法において、

前記第二の内部空所の酸素濃度を検出する第一の酸素濃度検出手段を設け、該第一の酸素濃度検出手段の出力に基づいて前記主ポンプ手段に印加される制御電圧を補正することを特徴とする窒素酸化物の測定方法。

【請求項 2】 前記主ポンプ手段に印加される制御電圧の補正が、前記第二の内部空所内の酸素濃度の所定時間内における積分値に基づいて行われる請求項 1 記載の窒素酸化物の測定方法。

【請求項 3】 前記第一の酸素濃度検出手段が、第二の内部空所内に一方の電極が露呈しており、該第二の内部空所内の酸素濃度を検出あるいは所定値に制御するための電気化学的セルからなる請求項 1 記載の窒素酸化物の測定方法。

【請求項 4】 被測定ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  量を求めるようにした測定方法にして、

酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、該基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基

2

づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、

一方が前記主ポンプ手段にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一対の検出電極を有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる  $\text{NO}_x$  の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号を発生する電気信号変換手段と、を備えたセンサを用い、

外部空間に連通された第一の内部空所に、前記外部空間から被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、前記主ポンプ手段により、前記第一の内部空所の雰囲気中の酸素分圧を  $\text{NO}$  が実質的に分解され得ない所定の低い値に制御し、

前記第一の内部空所内の制御された雰囲気を、第二の拡散抵抗の下に前記第一の内部空所に連通された第二の内部空所に導き、前記電気信号変換手段により、該雰囲気中の  $\text{NO}_x$  の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換することにより、被測定ガス中の窒素酸化物を測定する方法において、

前記第一の内部空所に第三の拡散抵抗を介して連通された第三の内部空所に、第二の酸素濃度検出手段を設け、該第二の酸素濃度検出手段の出力の積分値に基づいて前記主ポンプ手段に印加される制御電圧を補正することを特徴とする窒素酸化物の測定方法。

【請求項 5】 前記主ポンプ手段に印加される制御電圧の補正が、前記第三の内部空所内の酸素濃度の所定時間内における積分値に基づいて行われる請求項 4 記載の窒素酸化物の測定方法。

【請求項 6】 前記第二の酸素濃度検出手段が、第三の内部空所内に一方の電極が露呈しており、該第三の内部空所内の酸素濃度を検出あるいは所定値に制御するための電気化学的セルからなる請求項 4 記載の窒素酸化物の測定方法。

【請求項 7】 第二の内部空所が第三の内部空所を介して第一の内部空所に連結されている請求項 4 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の窒素酸化物の測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は窒素酸化物の測定方法に関し、特に多量の妨害ガスが共存する被測定ガス中の微量の窒素酸化物を高精度で測定する方法を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、被測定ガス中の窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ ) を分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中の  $\text{NO}_x$  量を求めるようにした測定方法に関しては、例えば、図 13 に示すようなヨーロッパ特許公開公報 0 6 7 8 7 4 0 A 1 に記載されている方法が知られている。図 13 において、80 は  $\text{NO}_x$  センサであり、主ポンプ手段 60 と電気信号変換手段 70 とを備えている。主ポンプ手段 60 は、酸素イオ

ン伝導性固体電解質からなる基体3と、該基体3の内外に配設される内側ポンプ電極5及び外側ポンプ電極4からなる電気化学的ポンプセル6を有しており、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極5と外側ポンプ電極4の間に電源7から印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する。また、電気信号変換手段70は、一方が前記主ポンプ手段60にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一対の検出電極11、14を有し、前記主ポンプ手段60にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれるNO<sub>x</sub>の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号を発生するものである。

【0003】 従来においては、このNO<sub>x</sub>センサ80を用い、外部空間に連通された第一の内部空所2に、前記外部空間から被測定ガスを第一の拡散抵抗部1を介して導き、前記主ポンプ手段60により、前記第一の内部空所2の雰囲気中の酸素分圧をNOが実質的に分解され得ない所定の低い値に制御し、次いで前記第一の内部空所2内の制御された雰囲気を、第二の拡散抵抗部8を介して、前記第一の内部空所2に連通された第二の内部空所9に導き、電気信号変換手段70により、該雰囲気中のNO<sub>x</sub>の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換することにより、被測定ガス中の窒素酸化物を測定している。なお、図13において、電位差検出手段40で、第一の内部空所2内に露呈している電極10と基準ガス存在空間15に露呈する電極11との間の酸素濃度差に応じた起電力V1が測定され、この起電力V1を所定の値に制御するように主ポンプ手段60に印加される電圧が調整されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、この方法では共存する妨害ガス、例えば内燃機関の排気ガス中の酸素ガスや炭酸ガス、水蒸気等の影響を完全に除去することは困難であり、電気化学的ポンプセル6の内側ポンプ電極5の第一の内部空所2に面する側と外側ポンプ電極4側とのガス濃度差、被測定ガスの脈動による第一の内部空所2内の雰囲気の流れ、水の分解による誤差、センサ素子温度の変化に伴う電極活性や各ガス成分の拡散係数の変化、電極や固体電解質の経時変化、電気化学的ポンプセル6の電極電位の平均値が必ずしもガス濃度の平均値とはならないこと等の理由により、第二の内部空所9へ導入されるガスの酸素濃度を一定値に維持することは困難であった。通常、例えば酸素濃度の高い被測定ガス中のNO<sub>x</sub>を測定する場合には、第二の内部空所9へ導入されるガスの酸素濃度は高い方にずれ、NO<sub>x</sub>量に対応した電気信号変換手段70による電気信号(図13では、ポンプ電流値I<sub>p</sub>)のベースラインもずれることになり、特に微量のNO<sub>x</sub>の測定には大きな誤差の原因となった。また逆に、被測定ガス中の水蒸気の量が多くなると、平衡状態にある第一の内部空所2内の

水素の量が増し、水素と酸素の拡散係数の差により、第二の内部空所9内の水素と酸素とのバランスが崩れ、NO<sub>x</sub>の分解で発生する酸素の一部が水素と化合して消費されることになり、やはりNO<sub>x</sub>の測定値に誤差を生ずる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明はこれらの従来の測定方法の欠点を解決するものであって、被測定ガス中の酸素や水蒸気の濃度の影響が少なく、しかも温度変化による変動も少ない、きわめて高精度の窒素酸化物の測定方法を提供することを目的とする。この目的を達成するため、本発明によれば、被測定ガス中の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を求めるようにした測定方法にして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、該基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、一方が前記主ポンプ手段にてポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一対の検出電極を有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれるNO<sub>x</sub>の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号を発生する電気信号変換手段と、を備えたセンサを用い、外部空間に連通された第一の内部空所に、前記外部空間から被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、前記主ポンプ手段により、前記第一の内部空所の雰囲気中の酸素分圧をNOが実質的に分解され得ない所定の低い値に制御し、前記第一の内部空所内の制御された雰囲気を、第二の拡散抵抗の下に前記第一の内部空所に連通された第二の内部空所に導き、前記電気信号変換手段により、該雰囲気中のNO<sub>x</sub>の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換することにより、被測定ガス中の窒素酸化物を測定する方法において、前記第二の内部空所の酸素濃度を検出する第一の酸素濃度検出手段を設け、該第一の酸素濃度検出手段の出力に基づいて前記主ポンプ手段に印加される制御電圧を補正することを特徴とする窒素酸化物の測定方法、が提供される。

【0006】 また、本発明によれば、被測定ガス中の窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を分解せしめ、その際に発生する酸素量を測定することにより、被測定ガス中のNO<sub>x</sub>量を求めるようにした測定方法にして、酸素イオン伝導性固体電解質からなる基体と、該基体の内外に配設される内側ポンプ電極及び外側ポンプ電極からなる電気化学的ポンプセルを有し、且つ、外部空間から導入された被測定ガスに含まれる酸素を、前記内側ポンプ電極と外側ポンプ電極間に印加される制御電圧に基づいてポンピング処理する主ポンプ手段と、一方が前記主ポンプ手段にて

ポンピング処理された被測定ガスが導入される側に設けられた一对の検出電極を有し、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる $\text{NO}_x$ の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号を発生する電気信号交換手段と、を備えたセンサを用い、外部空間に連通された第一の内部空所に、前記外部空間から被測定ガスを第一の拡散抵抗の下に導き、前記主ポンプ手段により、前記第一の内部空所の雰囲気中の酸素分圧を $\text{NO}$ が実質的に分解され得ない所定の低い値に制御し、前記第一の内部空所内の制御された雰囲気

を、第二の拡散抵抗の下に前記第一の内部空所に連通された第二の内部空所に導き、前記電気信号交換手段により、該雰囲気中の $\text{NO}_x$ の分解あるいは還元により発生する酸素の量に応じた電気信号に変換することにより、被測定ガス中の窒素酸化物を測定する方法において、前記第一の内部空所に第三の拡散抵抗を介して連通された第三の内部空所に、第二の酸素濃度検出手段を設け、該第二の酸素濃度検出手段の出力の積分値に基づいて前記主ポンプ手段に印加される制御電圧を補正することとを特徴とする窒素酸化物の測定方法、が提供される。

【0007】 上記した構成のセンサにおいては、第一の内部空所内の雰囲気は必ずしも一定である必要はなく、第一の内部空所の雰囲気の制御は第二の内部空所の入口近傍の雰囲気を一定の値にするための手段に過ぎないのであるから、本発明では、被測定ガス組成の短時間の変動に対しては主ポンプ手段による電圧制御、あるいは第一の内部空所内に設けられた酸素分圧検出手段によるフィードバック制御（比例制御および／または微分制御）でおおまかに対応し、比較的長時間の小さな偏差に対しては第二の内部空所の入口近傍の雰囲気の検出手段

による出力を用いて、主ポンプ手段に印加する電圧の制御を行うものである。第二の内部空所の酸素濃度はその入口の拡散抵抗と該第二の内部空所内の容積により実質的に第一の内部空所の雰囲気を所定時間について積分したものに連関した値となるが、より長時間の積分値とする必要がある場合には酸素濃度検出手段の出力を電気回路により積分するのが望ましい。

【0008】 この第二の内部空所の入口近傍の雰囲気を一定に制御すれば、前述の従来技術における各種の変動要因の影響を全て補正したこととなるため、極めて安定に高精度の測定が可能となる。なお、本発明において、電気信号交換手段は、電気化学的ポンプセル、あるいは電気化学的センサセルを意味するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 図1ないし図3は、本発明方法に用いるセンサの基本的な構成を示す説明図である。図1において、窒素酸化物とその妨害成分である酸素を含む被測定ガスは第一の拡散抵抗部1を通して第一の内部空所2に導入される。第一の内部空所2には、ジルコニア等の第一の酸素イオン伝導性固体電解質3に一对の

内側ポンプ電極5及び外側ポンプ電極4を設けてなる電気化学的ポンプセル6を有する主ポンプ手段60の一方の内側ポンプ電極5が該第一の内部空所2に露呈しており、この電気化学的ポンプセル6に電源7から制御電圧を印加し、第一の内部空所2内の雰囲気を酸素の少ない状態に制御している。なおこの際、雰囲気の制御をより正確に行うために、第一の内部空所2内に図には示されていない更に一組の電気化学的セルを設けてその出力により電気化学的ポンプセル6に加える電圧を制御しても良い。

【0010】 このようにして妨害成分である酸素の大部分を取り除かれた被測定ガスは、第二の拡散抵抗部8を通して第二の内部空所9に導入される。第二の内部空所9には、ジルコニア等の第二の酸素イオン伝導性固体電解質19に一对の電極10、11を設けてなる酸素濃度検出手段である電気化学的セル12の一方の電極10が露呈しており、この電気化学的セル12の起電力 $V_1$ が所定の値になる様にその出力を電気化学的ポンプセル6に制御電圧を印加する電源7へフィードバックしている。これにより、第二の内部空所9内の酸素濃度は、第一の内部空所2内の信号のみで制御する場合に比べ、被測定ガス組成の影響を受けることが著しく少なくなる。こうして得られた第二の内部空所9中の被測定ガスは、電気信号交換手段70である電気化学的ポンプセル13の第二の内部空所9に露呈する一方の検出電極14上で触媒作用によるか、あるいは通電による還元作用によって、例えば一酸化窒素( $\text{NO}$ )は、次式で示すように分解され、その結果生成する酸素が検出電極14から基準電極11を経て基準ガス存在空間15へ汲みだされ、その際流れる電流値により $\text{NO}_x$ 量が求められる。

【0011】

【化1】  $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

【0012】 図2は第二の内部空所9中に設けられる酸素濃度検出手段を電気化学的セル12による酸素ポンプとした例を示しており、その他は図1の構成と同一である。図2の例では、第二の内部空所9内の酸素濃度は電極10、11間に印加される所定の電圧による拡散限界電流として検出され、その限界電流値が所定の値になる様にその出力を電気化学的ポンプセル6に制御電圧を印加する電源7へフィードバックしている。

【0013】 図3は酸素濃度検出手段を第二の内部空所とは別の第三の内部空所内に設けた構成を示す。被測定ガスは第一の拡散抵抗部1を通して第一の内部空所2に導入される。図1の実施例と同様に、第一の内部空所2には、ジルコニア等の第一の酸素イオン伝導性固体電解質3に一对の内側ポンプ電極5及び外側ポンプ電極4を設けてなる電気化学的ポンプセル6を有する主ポンプ手段60の一方の内側ポンプ電極5が該第一の内部空所2に露呈しており、この電気化学的ポンプセル6に電源7から制御電圧を印加し、第一の内部空所2内の雰囲気

を酸素の少ない状態に制御している。ここで大部分の酸素を除かれた被測定ガスは、第三の拡散抵抗部16を通過して第三の内部空所17に導入される。第三の拡散抵抗部16と第三の内部空所17の構造は、第二の拡散抵抗部8と第二の内部空所9の構造とほぼ同一であることが両者の雰囲気と近似させる意味で望ましい。

【0014】 図1～2と同様に、第三の内部空所17には、ジルコニア等の酸素イオン伝導性固体電解質39に一对の電極40、41を設けてなる酸素濃度検出手段である電気化学的セル42の一方の電極40が露呈しており、この電気化学的セル42の電極40、41間に印加される所定の電圧による拡散限界電流が所定の値になる様にその出力を電気化学的ポンプセル6に制御電圧を印加する電源7へフィードバックしている。一方、第一の内部空所2で大部分の酸素を除かれた被測定ガスは、第二の拡散抵抗部8を通過して第二の内部空所9にも導入される。第二の内部空所9に導入された被測定ガスは、電気信号変換手段70である電気化学的ポンプセル13の第二の内部空所9に露呈する一方の検出電極14上で触媒作用によるか、あるいは通電による還元作用によって生成する酸素が検出電極14から基準電極11を経て基準ガス存在空間15へ汲みだされ、その際流れる電流値によりNOx量が求められる。

【0015】 図4は第二の内部空所を第三の内部空所を介して第一の内部空所に接続した構成を示す。被測定ガスは第一の拡散抵抗部1を通過して第一の内部空所2に導入される。ここで大部分の酸素を除かれた被測定ガスは、第三の拡散抵抗部16を通過して第三の内部空所17に導入される。ここで第三の内部空所17内の雰囲気は、酸素濃度検出手段たる電気化学的セル52により所定の雰囲気と近づける様に制御されると同時に、その出力が電気化学的ポンプセル6に制御電圧を印加する電源7にフィードバックされ、第三の内部空所17内の酸素量がより正確に制御される。こうして酸素量を正確に制御された被測定ガスは、第二の拡散抵抗部8を通過して第二の内部空所9に入り、電気信号変換手段70である電気化学的ポンプセル13の第二の内部空所9に露呈する一方の検出電極14上で触媒作用によるか、あるいは通電による還元作用によって生成する酸素が検出電極14から基準電極11を経て基準ガス存在空間15へ汲みだされ、その際流れる電流値によりNOx量が求められる。

【0016】 図5は図4の構成の一具体例であり、第一の拡散抵抗部1、第一の内部空所2、第三の拡散抵抗部16、第三の内部空所17、第二の拡散抵抗部8、および第二の内部空所9が平坦な狭い空隙として一列に並ぶように構成したものである。このように構成すると、センサ内に形成する内部空所の容積を小さくできるので、応答速度が早くなるという特徴がある。なお、基準ガス存在空間15は多孔質セラミックスで充填されてお

り、センサ素子の強度が向上している。また、センサ素子はヒーター18が埋設され、所定の温度に加熱される。

【0017】 図6は、上記した図2に示す構成において、電気信号変換手段70を、電気化学的ポンプセル13から電気化学的センサセル55に変更した構成例を示している。なお、その他の構成は、図2と同一である。従って、図6の構成のセンサを用いる場合には、第二の内部空所9中の被測定ガスは、電気信号変換手段70である電気化学的センサセル55の第二の内部空所9に露呈する一方の検出電極14上で触媒作用によって、一酸化窒素(NO)は分解され、その結果発生する検出電極14と基準電極11の間の起電力によりNOx量が求められる。

【0018】 図7は、上記した図2に示す構成において、検出電極14の上に多孔質保護層57を設けた例(本願請求項4に係る発明に関する例)であり、これは、第二の内部空所9及び第二の拡散抵抗部8を多孔体で形成したものということができる。その他の構成は、図2と同一である。また、このようなセンサ素子構成において、第二の内部空所9と第二の拡散抵抗部8を多孔体セラミックスで一体的に形成し、これを第三の内部空所17内に配設することもできる。更に、第二の内部空所9と第二の拡散抵抗部8を、被測定ガスに晒される電気信号変換手段70の電極14の多孔度(気孔率、気孔径など)を調整することにより、代用してもよい。なお、図7は、本願請求項4に係る発明に関する例であるが、本願請求項1に係る発明に関しても、例えば、第二の内部空所9と第二の拡散抵抗部8を多孔体セラミックスで一体的に形成し、これを第一の内部空所2内に配設することもでき、また、第二の内部空所9と第二の拡散抵抗部8を、被測定ガスに晒される電気信号変換手段70の電極14の多孔度(気孔率、気孔径など)を調整することにより、代用することもできる。

【0019】 図8は本発明に用いるセンサの断面と測定回路の一例を示している。第一の拡散抵抗部1から第一の内部空所2に導入された被測定ガスは、電気化学的ポンプセル6(主ポンプ手段60)で大部分の酸素を取り除かれる。ここで電気化学的ポンプセル6の外側ポンプ電極4と内側ポンプ電極5の間に印加する制御電圧は、内側ポンプ電極5と基準電極11との間の起電力がアンプ21でインピーダンス変換され、比較器22で電源23の所定の電圧と比較した出力が用いられる。これによってほぼ所定の酸素濃度となった被測定ガスは、第二の拡散抵抗部8を通過して第二の内部空所9に入る。第二の内部空所9に配置された酸素濃度検出手段たる電気化学的セル12に所定の電圧を電源24から印加し、その際のポンプ電流を抵抗25、アンプ26で検出し、抵抗27とコンデンサ28の積分回路を通し、電源29の所定の電圧と比較器30で比較し、その出力により電気

化学的ポンプセル6に印加する電圧を補正する。これによって第二の内部空所9内の雰囲気安定化し、NO<sub>x</sub>を触媒活性を有する電極14で分解し、生成した酸素量を電気化学的ポンプセル13のポンプ電流として検出する。なお、前記積分回路は、その時定数を適当な値に設定することで回路の発振を防止できる。また、第一の内部空所2内の内側ポンプ電極5と第二の内部空所9内の電極10は、NO<sub>x</sub>に対して触媒活性の低い材質、例えばAuまたはAu-Pt合金とし、NO<sub>x</sub>を検出する電極14はNO<sub>x</sub>に対して触媒活性の高い材質、例えばRhとするのが好ましい。

【0020】

【実施例】 ジルコニア磁器を固体電解質として用いた図8の構成のセンサおよび回路を用いた場合と、図13\*

\*に示す構成の従来のセンサおよび回路を用いた場合とについて、ガソリンエンジン燃焼排ガス中のNO<sub>x</sub>を測定し、排ガス中の妨害ガス成分の濃度に対する電気信号変換手段70（電気化学的ポンプセル13）のポンプ電流値の変化を比較した。ここで、内側ポンプ電極5と基準電極11間の電圧をV1、電気化学的セル12の端子電圧をV2、および電気化学的ポンプセル13の端子電圧をV3とし、これらV1、V2、V3を表1のようにした。この結果を、図9～図11に示す。なお、図13のセンサでは、第一の内部空所2内の酸素濃度は第一の内部空所2内に一方の電極が露出する電位差検出手段40により制御されているのみである。

【0021】

【表1】

	例1 (図9)	例2 (図10)	例3 (図11)
V1	300mV	300mV	300mV
V2	400mV	400mV	400mV
V3	450mV	430mV	430mV

【0022】 図9からわかるように、図13に示す従来の構成の測定方法では、被測定ガス中の酸素濃度が上昇すると、曲線Bのように電気信号変換手段（電気化学的ポンプセル）70に流れるポンプ電流が増加して誤差が増大していた。これに対し、図8に示す本発明の方法に基づく直線Aでは、第二の内部空所9に拡散してくる酸素濃度を検出し、これを電気化学的ポンプセル6に負帰還しているため、被測定ガス中の酸素濃度が変化しても、電気信号変換手段70（電気化学的ポンプセル13）に流れるポンプ電流が変化すること無く、測定精度（オフセット電流の変化）が大幅に改善される。但し、この例では電気信号変換手段の起電力と印加電圧V3との差が大きいため、ポンプ電流のオフセット値がゼロにはなっていない。

【0023】 図10においても、図13の従来の構成では、被測定ガス中の酸素濃度が上昇すると、曲線Dのように電気信号変換手段（電気化学的ポンプセル）70に流れるポンプ電流が増加して誤差が増大していた。これに対し、図8に示す本発明の方法では、直線Cに示すように被測定ガス中の酸素濃度が変化しても、電気信号変換手段70（電気化学的ポンプセル13）に流れるポンプ電流が変化することが無い。更に、被測定ガス中の酸素濃度がゼロの時の電気信号変換手段の起電力と、印加電圧V3とを等しくした結果、電気信号変換手段のポンプ電流のオフセットはゼロとなった。

【0024】 また、図11からわかるように、図13の従来の構成では、被測定ガス中の水蒸気濃度が上昇すると曲線Fの様に電気信号変換手段（電気化学的ポンプセル）70に流れるポンプ電流が減少して誤差が増大していた。これは、第一の内部空所2内で水の解離により発生した水素の拡散係数が酸素に比べて大きいため、第二の内部空所9へより多く侵入することになるために、第二の内部空所9内での平衡酸素分圧が低下し、第二の内部空所9内を所定の酸素分圧を維持するために必要なポンプ電流が減少するものと推定される。これに対し、図8に示す本発明の方法では、第二の拡散抵抗部8でのガス種の違いや温度変化に基づく拡散係数の差も含めた補正を電気化学的セル12が行っているため、直線Eに示すように、被測定ガス中の酸素濃度が変化しても、電気信号変換手段70（電気化学的ポンプセル13）に流れるポンプ電流が変化することが無い。

【0025】 次に、ジルコニア磁器を固体電解質として用いた図6の構成のセンサおよび回路を用いた場合（本発明）と、図13に示す構成の従来のセンサおよび回路を用いた場合とについて、上記と同様に、ガソリンエンジン燃焼排ガス中のNO<sub>x</sub>を測定し、排ガス中の酸素濃度に対する電気信号変換手段70（電気化学的センサセル55）の起電力の変化を比較した。なお、図13のセンサにおいては、電気信号変換手段70を電気化学的ポンプセルから電気化学的センサセルに変更した。な



お、図6（本発明）において、 $V1 = 300 \text{ mV}$ 、 $V2 = 400 \text{ mV}$ 、図13（従来）において、 $V1 = 300 \text{ mV}$ とした。その結果を図12に示す。図12からわかるように、図13の従来構成では、被測定ガス中の酸素濃度が上昇すると、曲線Hのように電気信号変換手段（電気化学的センサセル）70間の起電力が減少して誤差が増大していた。これに対し、図6に示す本発明の方法では、直線Gに示すように、被測定ガス中の酸素濃度が変化しても、電気信号変換手段70（電気化学的センサセル55）間の起電力が変化することが無く、従って、高精度の $\text{NO}_x$ 測定を行うことができる。

【0026】

【発明の効果】 以上の説明から明らかな通り、本発明は被測定ガス中の酸素や水蒸気の濃度の影響が少なく、且つ温度変化による変動も少ない、極めて高精度の $\text{NO}_x$ の測定方法を提供するものであり、大気環境改善等の手段として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法に用いるセンサの基本的構成の一例を示す説明図である。

【図2】 本発明方法に用いるセンサの基本的構成の他の例を示す説明図である。

【図3】 本発明方法に用いるセンサの基本的構成の他の例を示す説明図である。

【図4】 本発明方法に用いるセンサの基本的構成の更に他の例を示す説明図である。

【図5】 図4に示す構成の一具体例の要部説明図である。

【図6】 本発明方法に用いるセンサの基本的構成の更に他の例を示す説明図である。

\*【図7】 本発明方法に用いるセンサの基本的構成の更に他の例を示す説明図である。

【図8】 本発明に用いるセンサの一例を示す断面と回路図である。

【図9】 本発明の方法と従来の方法による、排ガス中の酸素濃度に対する電気化学的ポンプセルのポンプ電流値の変化を比較したグラフである。

【図10】 本発明の方法と従来の方法による、排ガス中の酸素濃度に対する電気化学的ポンプセルのポンプ電流値の変化を比較したグラフである。

【図11】 本発明の方法と従来の方法による、排ガス中の水蒸気濃度に対する電気化学的ポンプセルのポンプ電流値の変化を比較したグラフである。

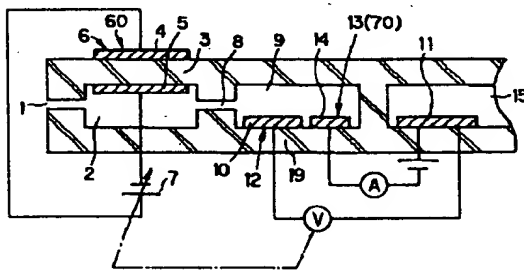
【図12】 本発明の方法と従来の方法による、排ガス中の酸素濃度に対する電気化学的ポンプセルの起電力の変化を比較したグラフである。

【図13】 従来センサの構成の一例を示す説明図である。

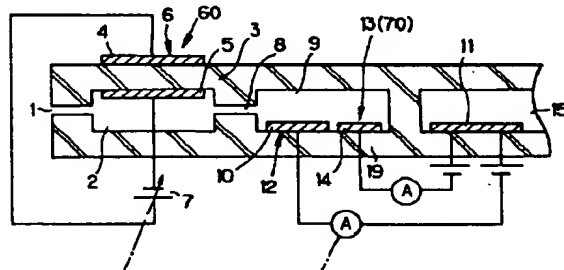
【符号の説明】

20 1…第一の拡散抵抗部、2…第一の内部空所、3…第一の酸素イオン伝導性固体電解質、4、5、10、11、14…電極、6…電気化学的ポンプセル、7、23、24、29…電源、8…第二の拡散抵抗部、9…第二の内部空所、12…電気化学的セル、13…電気化学的ポンプセル、15…基準ガス存在空間、16…第三の拡散抵抗部、17…第三の内部空所、18…ヒーター、19…第二の酸素イオン伝導性固体電解質、21、26…アンプ、22、30…比較器、25、27…抵抗、28…コンデンサ、55…電気化学的センサセル、60…主ポンプ手段、70…電気信号変換手段。

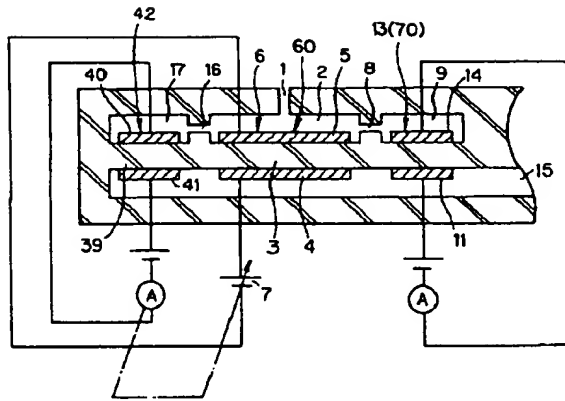
【図1】



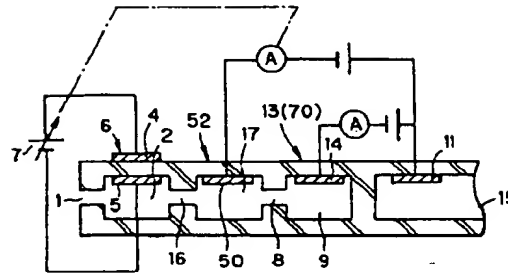
【図2】



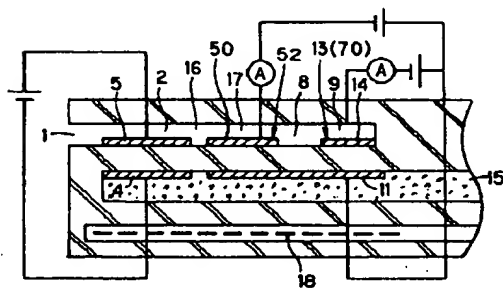
【図3】



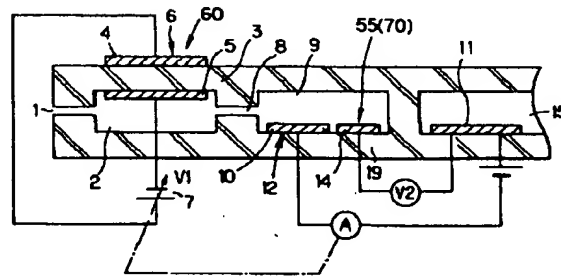
【図4】



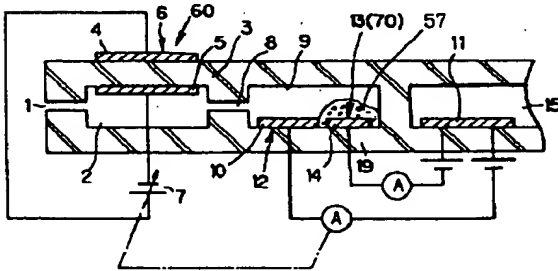
【図5】



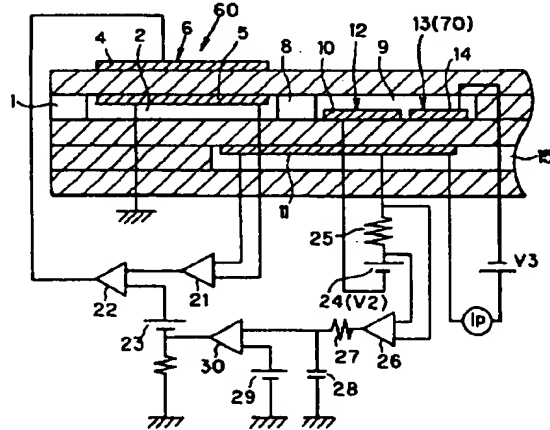
【図6】



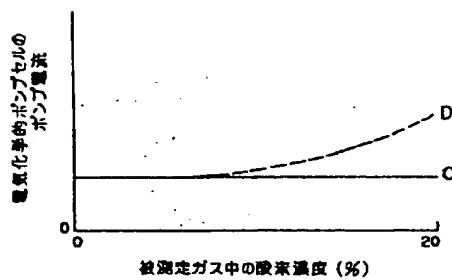
【図7】



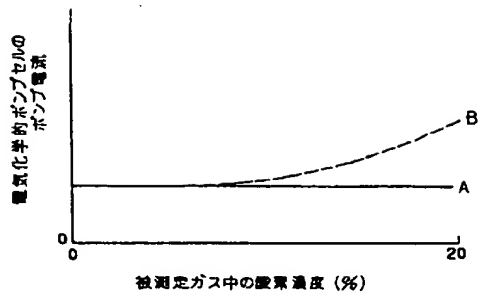
【図8】



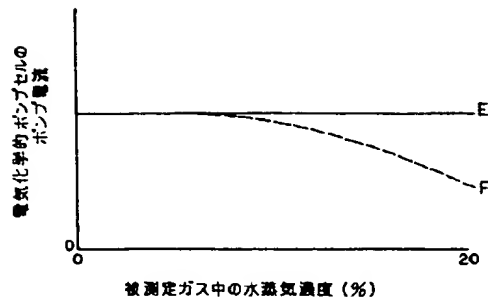
【図10】



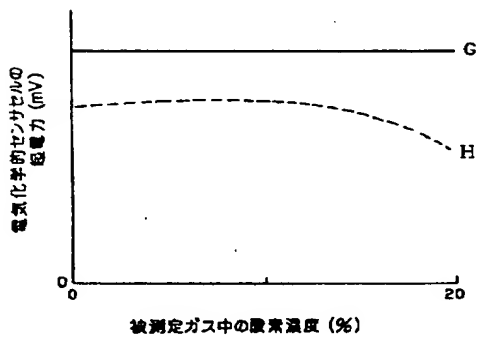
【図9】



【図11】



【図12】



【図13】

